4

```
001594829/7
DIALOG(R) File 352: Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
001594829
WPI Acc No: 1976-29230X/197616
Hydroxyalkyl acrylate or methacrylate prepn. - by catalytic reaction of
 alkylene oxide with acrylic or methacrylic acid
Patent Assignee: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO (JAPC )
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:
Patent No
              Kind
                     Date
                             Applicat No
                                            Kind
                                                   Date
                                                             Week
                   19760305
                                                            197616 B
JP 51026810
               Α
Priority Applications (No Type Date): JP 7498412 A 19740829
Abstract (Basic): JP 51026810 A
        In prepg. a hydroxyalkyl acrylate or a hydroxyalkyl methacrylate by
    reacting an alkylene oxide with acrylic acid or methacrylic acid in the
    presence of a catalyst such as a tert. amine, FeC13, AIC13 etc., the
    improvement involves carrying out the reaction while maintaining the
    electrode potential difference of the reaction liquor at more than
    -20mV so as to give prod. of high purity in high yield.
Derwent Class: A41; E17
International Patent Class (Additional): B01J-023/26; C07C-067/00;
  C07C-069/54
?t 003483724/7
```

飯 鉾 頭(1)

昭和49年 7 月27日

特許原理 新 藤 英 雄 殿

4 発明の名称

(ほか2名)

3 拆許出值人

大阪府大阪市東区高麗陽 5 丁目 / 香地 (443) 日本短葉化学工業株式会社 (443) 日本短葉化学工業株式会社 代表取締役 北 野 精 一

代理人

日本应读化学工装株式会社 東京支社内

TEL (303)/43/ 17 4 17 # 平 井 浦 夫



<u> 15/</u>

田 河 裏

/ 毎瞬の名称

ヒドロキシアルキルアクリレートさた灯ヒドロキシアルキルノチクリレートの設備万法

1 写許量束の新聞

戦好の存在下、で化てルキレンとアクリルですたけメックリルなどを反応させ、ヒドロキシアルキルアクリレートを設済する工程にかいて、対応前のな活性位素を-JOHV 以上に保持するように収応を制力して反応を停止するととを有式とするヒドロキシアルキルアクリレートを改造方法。

よ 特別のほごかい明

本や別は、京四年のヒドロキシアルキルア クリレートもたけヒドロキシアルキルメメク リレートを工窓的に石利におきする方法に即 するものである。さらに対しくは、純学活性

19 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-26810

(3)公開日 昭51. (1976) 3 5

②特願昭 4P-P\$412

②出願日 昭49 (1974) 8 29

審査請求 · 未請求

(全5頁)

庁内整理番号

6761 43 6761 43 6418 4A

52日本分類

16 B631.11 16 B631.12 131791 Int. C1².

C07C 67/00 C07C 6P/54H B01J 23/16

3

の大きいればの在在下で、現化でルキレンとでクリルザきたはメタクリル切とを反応させてヒドロキシアルキルアクリレートさたはヒドロキシアルキルメタクリレートを研究が変を一30mV以上に保持して反応をは止することにより、平加味のヒドロキシアルキルメタクリレートを再収出で製造する方法に似するものである。

で来、伊介下ルキレンと Tクリルヴェ九村メタクリルは「以孫(メタ) T クリルヴという。」とを以而されて、ヒドロキシアルキルアクリレート 「以後ヒドロキシ(メタ) T クリレートという。」を合成する中がとして、サゴザT ミンのような版 女 は C サング、 サルコ かい (好 へ 別 4 3 ー 1 8 8 * ・の母) あるい村、 不 時 和 四 の クロム 田 (好 全 別 4 6 ー 3 7 8 0 5 号) マどが 知 られている。 一 方、 本 写 明 米 らけ、 先 に こ の 反 市 に 対 ナ る れ ば た れ た し た

結果、クロムはソーダさた仕首クロムはソータ 【以径(首)クロムはソーダという。】が対しせれ た昭似性能を省していることを見出した。(解説 昭 4 9 - 2 + 0 2 2 号)

一般に、ヨ仆Tルキレンと(メタ)アクリル智 とのが応によりヒドロキシアルキル(メタ)アク ートを合成する場合に、反応の駅生物として. キレングライコールジアクリレートさたはア レングライコールジメタクリレート【以桜ジ エステルという。〕が若干生成する。とのジエス テルね、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレー トと無気圧が近似し、いつたん反応時に顕生する と以谷の分野はほとんど不可能でみり、したがつ て反応中にいかにこのジェステルの脚生せを少な く抑えるから大きな問題となる。とのジエステル は、その今省なとしてのよるサガ以下、好きしく は 0.3 省村も以下が早ましい。ジエステルの昔が 州大十ると、反応谷の牛市物の分離が設工程にか いて、重合による熱体関表などのトラブルの原用 にたつたり、すた知尽として使用する紹合にヒド

新作<u>てルキレンが存在しない</u>ようにすることなど の方法がみる。

しかしかがら、(事)クロムロソーダかどのような短か活性の大きな気をい用した場合、反応で既か大きいので反応終点の制御が非常に関かしく、急冷が作をしている面にも反応が進行し決ぎてジェステルが即生するとが多い。そとで、反応を進立てよりではない。というの間ではないではないであると、なり、クロレートとは作すの原因となる。(メタ)アクリレートとは作すの原因となる。(メタ)アクリレータができる。(とれら(ず)クロムはソータがどの地域に用は応いますがよりに大きいためである。)

本祭り者らけ、メルアルキレンと(メダ)アクリルかとの反応によつて、ヒドロキシアルキル(メダ)アクリレートを合成するに浮し、その反応を制制する方法をルメが対した結果、本発明に 和申した。ナカカち、サルアルキレンと(メダ) 1

特開 四51-26810 四

ロキジアルキル (メチ!) アクリレートの首合なに 無い影響。たとえば「KCり」さたは「ゲル化」 カビを激き記す原因とたることが多いからでかる。 とれらのジェステルは、必然次の二つの必合に 馴生しゃてい。そのぎりは、(食) クロムタソータ とどのような株球活件の大きい仲がを伊用する場 合に、反応終了時近くの未反応の(メタ)、アクリ ル明がなくなつた野点で、反応能に発存機留する 追制の智化アルキレンが存在するととにより、コ モルのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレ がアルキレングリコールとジェステルに変化して ゆく、そのサンけ、炒好の省糸にからわらて比い 外は誰にかいてナノの場合と回心におかしてジェ ステルが創生する。とのジェステルの創生を低加 させるために、神父女のようた万法がでる。すた わち、戊間夜中の未及応知の御寒が小さくかつた 時点で、海当な方法により反応だを冷却し、この 従度低下によつて反応を提供な状態で置めるとと、 すたぬ在している母仆アルキレンを時気するたど によつて未反応呼が心たくかつた時点で、汝剌の

アクリル酸との反応において、反応前の背板両位 帯が反応の進行につれて供職に変化するととを見 出し、との出来にもづき反応前の気が可位差を ーフのmV以上に保持するように反応を制御してが 応をい止するととにより、ジェステルなどの型を 物が始めて心なく再称度のヒドロキシアルキル (メタ)アクリレートの製造できるととを見出し た。との方法は特に物は法性の大きいがある使用 するときにその効果が動成される。

本は40、 的なの在在下、59化でルキレンと
(メタ)アクリルロとを反応させてヒドロキシで
ルキル(メタ)アクリレートを製造する工程にか
いて、 反応熱の智様常位着を-20mV以上に保持
するように反応を制御して反応を不止することを
転換とするヒドロキシでルキル(メタ)アクリレ
ートの製造方法である。

本英国方法で用いる始がは、たとえばサゴバアミンのような様子性の始む、塩化サコ祭、塩化サルミニウム性のようカルイス間、コ無の祭化会中不釣和費のクロム塩、サルボアンモニウム塩かよ

影

びハロゲン化物等の公知の触ばや本勢組者らが先 に出せした(音) クロムなソータなどがあるが、と の中で、好に、勢速治性の大きい砂ずたとりは (章) クロムはソータを使用するときに本祭明方法 の効果がより発揮される。

القبة

◆に下げて、また必要に応じ砂化アルキレンの吹込みを似止しー20mV~+100mV になつたときに単質的になったがおきない温度に反応が変を低下されてかく方法でつる。より1つの方法は、がられてからである。より1つの方法は、だらがはなんトリンドや(メタ)アクリルでを反応が出たがではなんトリンドや(メタ)アクリルでをである。 年にないして所定の独位著を概括するよのである。 年においてからのなったときにがはなったといる。 年においてからのなったがある。 年においている。 年においている。 をでかり、は他物質を終れてさればの方法に従ったのである。 にはおしつく反に逆度を低下され反応を保止する よのでする。

こうで何用することができるが世知をとしてわ リンゼ、アートルエンスルホンピ、ペンセンスルファンDV、ダガフタルのかよび反似に似用する終 当(メタ)アクリルがが有効でかり、その然かが は原料(メタ)アクリル切のののの1~10モルを ゼダ科(メタ)アクリル切ののの1~10モルを

る祭田万房を採用すると比較的存在で、すかわ ち反にはその大きい選挙で反応を進めるととが可 能にかり、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレ 特別 昭51—26810 (3) 耐としては、本名明者が先に出ばした特単的 4 9 - 1 * 0 7 2 号に比めされているフェノチアジン科 化合物の少なくとも / 神とジアルキルジチオカル バミン博師準額の少なくとも / 挿とを組合せてた る事合業のものが好きしいが、本発明方法は * 1 合・禁止剤の智慧に設定されるものではなく、必要に応じて公知のアミン系、フェノール系などの * 1 合・禁止剤も使うことができる。

本発明における電板管位差の測定はPB計を使用し、所定の関係を反応器内または反応部の一型 初期系内に挿入するなどして反応部の関係管位差 を測定することができる。

本発明において、反応符の可称性位差は-30mV以上、好きしくは-20mV~+100mVに保軽するように反応を創出して反応を停止することが必要である。反応符の試験質位差をとの釣脚に保軽する方法として、次の二つの方法が本発明によつて適用される。その1つは、そるはがな位差を、たともは+150mVになるまで適度の反応条件で反応を進め、この単位者に苦したら反応視度を称

:E3/

一小の単化アルキレン付加生用物やジエステルなどのおめて少かいヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成することができる。さらに、で 応射に世界している漫劇の マ化アルキレンを (メタ)アクリル等の出加により所知のエステルに転 化することができ、ベルアルキレンに対する収率向上かよびその脚気操作が空易になる等の疑動が そる。

との万性になって反応した結果、美しくジェステルの都生者は減少しの2 すぎる以下に保つことができる。さた、減くべきととに、反応所に浴がしているがリアルキレンを短気はず電器で放せする。お今でもメルトリン説を添加したものは1日後にするので、カルトリン説を添加したかつたものは1日後にすでにジェステルは4 ずぎるにたり、1日後に付全はがす合型化してしまりという現象がりられたととできる。

本条甲方法は、同分式かるいは連続式エステル 化学店のいずれにも利用できる。



つぎに実易がたどにより本語明を説明するが、 以下にないて申いる内裁なよび単純は次に討れて る仕録だいし母素によるものとする。

ド日計としてはい気化学計以ERWデジタル PH計HO-3を呼申した。

現出日日としては現合日年(ガラスー世紀一個 管権は) EL-6035できる。

與 🤟 🕦 1

ドカ製鋼器、お社内、総出はは、原料供給するできた以前器にアクリルをつきまり化フェステーンをよびプラルジテスカルバミン製料をそれ。カルコリカをデザーでは、いいてピクロムが対象では、いいでは、カリのでは、では、アウルコーンを発展した。ないでは、エテレンを発展です。の分類が対した。なりをはなして、アウルコーンを発展して、アウルコーンを発展して、アウルコーンを発展して、アウルコーンを発展して、アウルコーンを発展して、アウルコーンを発展して、アウルコームの対象をは、アウルコーンを表現では、アウルコーンを表現である。

5/ ·

よびジプチルチチオカルバミン哲学の.フェタを加えてご知され、ついではクロムマソータ 1.39を加え、実施外1の契めて校び選案はクェモとし、おけエチレン19の9を9の分配がけて特性したがら生入した。でけエチレンを生入が1の分詞でものでに選ぶを下げ、ついて国位差針で反明的の知解のみをおけし、-10mVの野点でオルトリタ(15mmがも)を下して、同位者が一コの~+40mVに連続されるようにしたがら反応的の過度を4のでから10でミマンの分画で学動した。

反的符中のジェステルのおねの.J 軍者多、収案 は 4 1.5 モルもできり、反的符を担気サイに発症 で 3 日が放準したのち分析したところ、ジェステ ルのよは 0.3 軍でもと大きた変化はみられたかつ た。

H ₩ 8" 2

実 与 知 2 と 国 呼 な 2 作 で 反 広 2 の 当 存 章 位 が ー 1 0 = 7 に た つ た と き リンガ を 添 加 し か い で 、 冷 が し つ い で 秋 声 ガ ス で 声 左 守 化 エ チ レン を 除 去 し た 。 と の 反 広 注 京 望 坊 マ 1 日 か で ジェステル の



韓間 昭51-26810 (4)

* た、P目射を作めばせばり光位差を料出都にし、 47mV の電場等位置を示した時点でヴ密器に
アクリルヴを耐下、 Jの~30mV の間が新位遣を供
棒するようにして反応症の経験をもりじからより
でに Jの分割で冷心した。 供心したアクリル形式
クタでザルエチレン注入終了様から反応終点*で
の所要認調はノタの分でかつた。

友応が中のジェステルの女は 0.3 育まるで、戦 終社 9 6 モルもでめつた。

H *** **]

無地が1において早日計を他用しないで来反応アクリルを選択からの関連をとってた時代に対象は止し、反応が得度を4のでから3のできですの分詞でを助した。との無反にな出のアクリル域の4はのの5重要もで、ジェステルの単は1.5 減少もであつた。との反に対から4年に対出下しまがスでは左続化エチレンを発送したが、平均下ですり間を関しただけでも含まりした。

実育が 2

マクリルヤコ889にフェノナマジン 0.3 9 か

举的《审查》代别也、《日本代表发现在由审会例 化也无。

実凭师 3

マクリルはJをよりにジェクチルフェノチアジンかよびジェチルジェメカルバミンはおをそれぞれのJをおよびのJasyがデでされると、のかがすクロム、Jyーダルペリを加え、供出物1の特別での原準度をよりでに触わし、。化プロピレンJasyをより付かけていなしつがら注入した。マイプロピレン注入はJasyにはできるとして展示を作品では、おけば位置よりでの呼点で展示程にアッリルををAFしてノのールのmVの電域は位等を特殊するようにして展示でいる。そのmVの電域は位等を特殊するようにして展示でいる。そのmVの電域は位等を特殊するようにして展示した。そのmVの電域は位等を特殊するようにして展示した。そのmVの電域は位等を特殊するようにして展示でいる。そのmアクリルマはよりではよりではようである方をmアクリルマはよりでの表示を記してあっている。

反応対4のジェステルの分付 n./ すがも、以光 付 f f モルもでおつた。 機器集体の目は の解析に対象 の解析に対象 の解析に対象 の解析に対象 の概例がある。 を記述がある。 を記述が、 を記述述述が、 を記述述述が、 を記述述述が、 を

·-55-